

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/48220 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 220/12, (72) 発明者; および  
C08L 33/06, G02B 1/04, 5/23, 7/10 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎剛美  
(KAWASAKI, Takayoshi) [JP/JP]; 〒194-0003 東京都  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10390 町田市小川4-12-16-103 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 28 日 (28.11.2001) (74) 代理人: 大島正幸(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004  
東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事  
(25) 国際出願の言語: 日本語 務所 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AU, JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2000-379368 2000 年 12 月 13 日 (13.12.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 添付公開書類:  
トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒 国際調査報告書  
745-0053 山口県徳山市御影町1番1号 Yamaguchi (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOCROMIC CURABLE COMPOSITION AND CURED ARTICLES THEREOF

(54) 発明の名称: フォトクロミック性硬化性組成物および硬化体

(57) Abstract: A process for producing a photochromic cured article which is made of a dispersion of an organic photochromic compound in a polymer matrix and inhibited from lowering in the color density and the fading speed without damage to the mechanical and optical properties (such as hardness) of the article. Specifically, the photochromic cured article is produced by curing a photochromic curable composition which comprises a polymerizable monomer having a biphenyl skeleton (e.g., p-phenylphenyl methacrylate), a polyfunctional polymerizable monomer free from biphenyl skeleton (e.g., a mixture of trimethylolpropane trimethacrylate and triethylene glycol dimethacrylate), and an organic photochromic compound.

(57) 要約:

高分子マトリックス中に有機フォトクロミック化合物が分散した硬化体を得るに当り、硬化体の硬度等の機械物性や光学物性を犠牲にすることなく有機フォトクロミック化合物の発色濃度の低下および退色速度の低下を防止する方法が提供される。p-フェニルフェニルメタクリレート等のビフェニル骨格を有する重合性単量体、トリメチロールプロパントリメタクリレートとトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合物のようなビフェニル骨格を有しない多官能の重合性単量体、および有機フォトクロミック化合物を含有してなるフォトクロミック性硬化性組成物を硬化させてフォトクロミック性硬化体が製造される。

## 明 細 書

## フォトクロミック性硬化性組成物および硬化体

## 5 技術分野

本発明は、高いフォトクロミック特性と優れた機械特性を有するフォトクロミック性硬化体および該硬化体を与えるための硬化性組成物に関する。

## 従来の技術

- 10 光を吸収することによって異性化を起こし、吸収帯等の光学特性を変化させることのできる有機フォトクロミック化合物は、有機調光レンズの機能分子として既に実用化されている。調光レンズとは、野外の紫外線の強い条件下では紫外線を吸収して可視域に吸収を持つ着色、即ち発色するので光線透過率を減ずること
- 15 色調の薄い状態に戻るレンズのことである。このように室内から野外に出たときの発色速度と濃度、あるいは野外から室内に戻ったときの退色といったフォトクロミック特性を向上させることが、調光レンズとしての重要な機能である。一般に、溶液中などのように自由な空間において、発色濃度や発色および退色速度の点で優れたフォトクロミック特性を示す有機フォトクロミック化合物であっても、
- 20 各種プラスチック材料のような高分子マトリックス中に分散された状態では、化合物が本来有するフォトクロミック特性を十分に発揮することができず、特に発色濃度や退色速度が低下することが知られている。このため、高分子マトリックス中で有機フォトクロミック化合物が本来有する特性を発揮させることが調光レンズとしての機能発揮のために極めて重要となる。
- 25 高分子マトリックス中における有機フォトクロミック化合物の発色および退色の速度と発色濃度を向上させる方法として、有機フォトクロミック化合物が存在している分子環境、即ち、プラスチック基材の物理化学的特性を改良し、それによってフォトクロミック色素が本来持っている機能を有効に引き出すという方法

- が考えられる。このような方法においては、フोटクロミック化合物の発色原理である光吸収による分子の異性化、即ちコンフィギュレーション変化を容易に行わせるために、フोटクロミック化合物が存在している分子環境の空間的な自由度を高める必要があり、使用温度範囲において十分な熱的分子運動性を持たせ、
- 5 あるいは自由空間を大きくするために、架橋密度を減少させたり、ガラス転移温度の低いモノマーあるいは高分子量のモノマーを共重合させたりして高分子マトリックスとなる熱硬化性樹脂を柔軟化させることが有効であると考えられる。しかしながら、いたずらにプラスチック成形体（高分子マトリックス）を柔らかくすることは、基材自身の硬度を落したり、耐擦傷性および衝撃性を低下させる
- 10 結果を招き、機械的な物性を下げることになるので、眼鏡レンズ用プラスチック成形体として使用できなくなることになる。

- 米国特許第5739243号明細書には、分子量の大きな長鎖のアルキレングリコールジメタクリレートと多官能モノマーとを組み合わせるフोटクロミック性レンズを製造する方法が開示されている。この方法においては、発退色速度は
- 15 向上するものの基材であるプラスチック成形体の機械特性の低下が起こり、光学的な歪みも生じるという新たな問題が発生している。また、特に高温領域において機械物性が低下し、耐熱性に問題があることも確認されている。さらに、長鎖のアルキレングリコール基を持つモノマーを用いると、プラスチック成形体の屈折率が低下するため、眼鏡用プラスチック基材としては極めて不利となる。

- 20 本発明者らは、フोटクロミック化合物を取り囲んで分子環境を形成しているプラスチック成形体内部に、ミクロな運動性を高め、かつ熱的な分子の運動緩和を起こさせ易い官能基を導入することにより、フोटクロミック化合物の発退色原理である光化学的および熱的なコンフィギュレーション変化を起こり易くすること、および従来の有機フोटクロミックレンズ中においては、フोटクロミック化合物が何らかの会合を起こし、分子分散していない状態で存在する場合もあ
- 25 るため、このようなフोटクロミック化合物の会合を解き、分子分散させることにより、分子それぞれを有効に機能させることが発色濃度を高めしかも発色および退色の速度を大きくするなどのフोटクロミズム特性の向上に有効であるとの

基本的信念の下に、鋭意研究を行い本発明に到達した。

#### 発明の開示

それ故、本発明の目的は、プラスチック成形体自身の硬度や屈折率を低下させることなく、発色濃度が高く、発退色の速度が速いという優れたフォトクロミック特性を有するフォトクロミック性プラスチック硬化体を与えることのできる硬化性組成物を提供することにある。

本発明の目的は、発色濃度が高く発退色の速度が速いといった優れたフォトクロミック特性を示すのみならず、硬度、屈折率などの点で、光学用プラスチック材料として十分な物性を有し得る硬化体を与えることのできるフォトクロミック性硬化性組成物を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の上記フォトクロミック性硬化性組成物の硬化体を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、ビフェニル骨格を有する重合性単量体、ビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体および有機フォトクロミック化合物を含有することを特徴とするフォトクロミック性硬化性組成物によって達成される。

本発明の上記目的および利点は、本発明によれば、第2に、本発明の組成物を硬化させてなるフォトクロミック性硬化体により達成される。

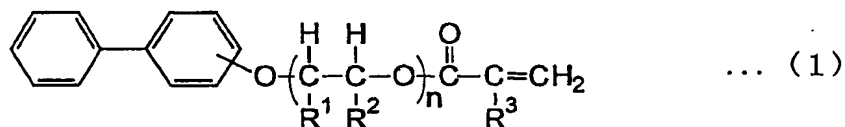
本発明は論理に拘束されるものではないが、本発明の硬化体において有機フォトクロミック化合物の退色速度の向上に代表される優れたフォトクロミック特性が得られるのは、分子論的にミクロな領域において分子がコンフィグレーション変化を起こし易くなっており、さらにはフォトクロミック化合物が会合することなく分子分散している事によるものであると考えられる。

#### 発明の好ましい実施の形態

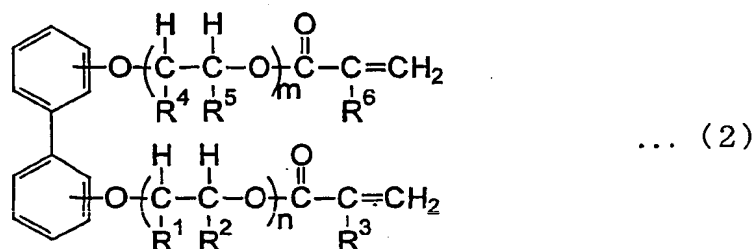
本発明で使用されるビフェニル骨格を有する重合性単量体（ビフェニルモノマ

- 一ともいう。)とは、分子内にビフェニル基 (biphenyl)、ビフェニルイレン基 (biphenylene)、ビフェニルジイル基 (biphenyldiyl) の如きビフェニル骨格を有する基および重合性基をそれぞれ1個以上有する化合物であれば特に限定されない。ここで、重合性基とは、重合性を示す官能基を意味し、硬化の容易
- 5 さの観点から重合性基はラジカル重合性基であるのが好適である。ラジカル重合性基としては、例えばアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基等が挙げられる。これらのうち、アクリロイルオキシ基およびメタクリロイルオキシ基が特に好適に用いられる。本発明
- 10 においては、硬化体におけるフォトクロミック化合物の発色および退色速度の大ききの観点から、ビフェニルモノマーとしては、ビフェニルに例えばアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基およびメタクリロイルオキシアルキルオキシ基よりなる群から選ばれる1つまたは2つの基が直接結合した重合性単量体を使用するのが好適である。

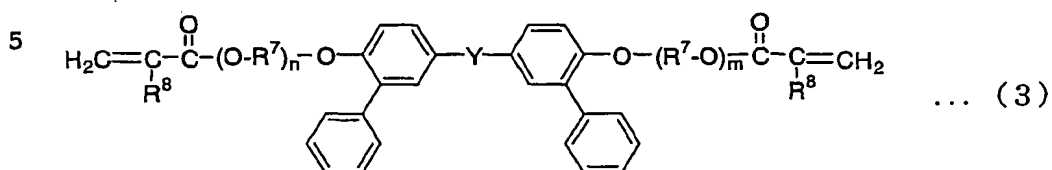
- 特に、好適に使用できるビフェニルモノマーとしては、下記式(1)、(2)ま
- 15 たは(3)で示されるものが挙げられる。



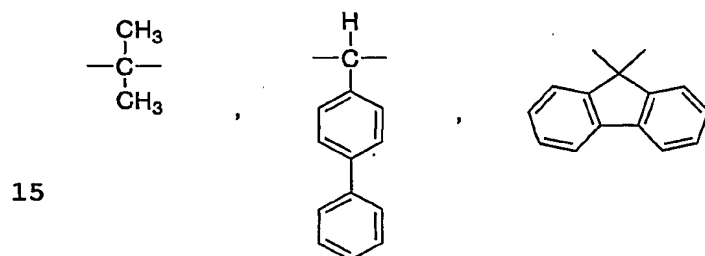
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、 $n$ は0~3の整数である。)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基であり、 $n$ および $m$ は、それぞれ独立に0～3の整数である。)



- 10 (式中、 $R^7$ はエチレン基またはプロピレン基を示し、 $R^8$ は水素原子またはメチル基を示し、 $m+n$ は0～8の範囲の数であり、 $Y$ は2価の下記基



いずれかを示す。)

なお、これらのビフェニルモノマーは単独で用いてもよく、複数種を混合して

- 20 用いてもよい。

上記式(1)、(2)または(3)で示されるビフェニルモノマーは、例えば次のような方法により合成することができる。

- 25 重合基が導入されるべき部位に水酸基が導入されているビフェノールに、アルカリおよび無水条件下(メタ)アクリル酸無水物もしくは(メタ)アクリル酸クロリドを反応させることによりアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基がビフェニル基に直接結合したモノマーを合成することができる。また、対応するビフェノールにアルカリ条件下アルファーハロゲノオメガーアルケノールを反応させて、中間体であるヒドロキシアルキルオキシビフェニールを合成し、

その後前述の方法により重合基を導入することによりアクリロイルオキシアルキルオキシ基またはメタクリロイルオキシアルキルオキシ基がビフェニル基に直接結合したモノマーを合成することができる。

- 本発明のフォトクロミック性硬化性組成物におけるビフェニルモノマーの含有量は特に限定されない。ビフェニルモノマーは、それと、後述するビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体との合計100重量部当り、好ましくは2～80重量部、より好ましくは2～50重量部で用いられる。また、重合ポリマーの機械特性の観点からフォトクロミック性硬化性組成物に含まれる全モノマー（後述する任意成分のモノマーを含むときにはその任意成分のモノマーも含む）重量を基準として2～30重量%、特に5～20重量%であるのが好適である。

- 本発明のフォトクロミック性硬化性組成物は、上記ビフェニルモノマー以外にビフェニル骨格を有しない多官能重合性単量体（以下、多官能モノマーともいう）を含有する必要がある。ビフェニルモノマーのみあるいはビフェニルモノマーとビフェニル骨格を有しない単官能モノマーのみを用いた場合には、重合が困難であったり、あるいは重合しても十分な硬度の硬化体を得るのが困難である。なお、多官能モノマーとは、一分子中に複数の重合基を持つモノマーを意味する。

- 本発明で使用する多官能モノマーは特に限定されないが、得られる硬化体の硬度の観点からビフェニル骨格を有しない二官能重合性単量体（以下、二官能モノマーともいう。）とビフェニル骨格を有しない三官能以上の重合性単量体（三官能以上モノマー）の混合物であるのが好適である。

- この二官能モノマーとしては、例えばジメタクリレート誘導体、ジアクリレート誘導体、ジビニル誘導体、ジアリル誘導体、ジスチリル誘導体等が好適なものとして挙げられる。より好ましくは、ジメタクリレート誘導体が用いられる。光学的物性の観点から好適に使用できる二官能モノマーを具体的に例示すると、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、2, 2-ビス（4-メタクリロイルオキシエトキシフェニ

- ル) プロパン、2, 2-ビス (3, 5-ジブロモ-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル) プロパンの如き二価アクリレートおよびメタクリレート; ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル、エポキシこはく酸ジアリル、ジアリルフマレート、クロレンド酸ジアリル、ヘキサフタル酸ジアリル、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアリルカーボネートの如き二価アリル化合物; 1, 2-ビス (メタクリロイルチオ) エタン、ビス (2-アクリロイルチオエチル) エーテル、1, 4-ビス (メタクリロイルチオメチル) ベンゼンの如き二価チオアクリレートおよびチオメタクリレート; ジビニルベンゼンの如き二価ビニル化合物が挙げられる。これら二官能モノマーは1種類のものを単独で用いても、異なる複数の種類のものを併用してもかまわない。

- また、ビフェニル骨格を有しない三官能以上の重合性単量体 (三官能以上モノマー) としては、工業的に利用しやすいものとして三~六官能のモノマーを使用するのが好適である。好適に使用できるこのようなモノマーを具体的に例示すると、トリメタクリレート誘導体、トリアクリレート誘導体、トリビニル誘導体、テトラメタクリレート誘導体、テトラアクリレート誘導体、テトラビニル誘導体、ペンタメタクリレート誘導体、ペンタアクリレート誘導体、ペンタビニル誘導体、ヘキサメタクリレート誘導体、ヘキサアクリレート誘導体、ヘキサビニル誘導体等を挙げることができる。これらのモノマーに属する具体的化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレートの如きメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基を重合基として有するものが特に好ましい。これら多官能モノマーは1種類それのみ用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。



本発明のフォトクロミック性硬化性組成物における多官能モノマーの含有量は特に限定されない。多官能モノマーは、それと、ビフェニル骨格を有する重合性単量体との合計100重量部当り、好ましくは20～98重量部、より好ましくは50～98重量部で用いられる。また、硬化体硬度の観点からフォトクロミック性硬化性組成物に含まれる全モノマー（後述する任意成分のモノマーを含むときにはそのモノマーも含む）重量を基準として70～95重量%、特に80～90重量%であるのが好適である。また、多官能モノマーとして二官能モノマーおよび三官能以上モノマーを併用する場合の二官能モノマーと三官能以上モノマーとの割合は、硬度と靱性とのバランスの良さ（ロックウェル硬度が80～110のときには該バランスが良好であると言える）の観点から、二官能モノマー100重量部に対して三官能以上モノマー5～55重量部、特に10～30重量部とするのが好適である。

本発明のフォトクロミック性硬化性組成物においては、本発明の効果を阻害しない範囲で、用途に応じて要求される硬化体物性を調節する目的でビフェニル骨格を有しない単官能重合性単量体（以下、単官能モノマーともいう）を添加してもよい。ビフェニル骨格を有さない単官能重合性単量体は、ビフェニル骨格を有する重合性単量体とビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体の合計100重量部当り、好ましくは30重量部以下で用いられる。また、全モノマーを基準にすると、全モノマーの重量の好ましくは28重量%以下、より好ましくは25重量%以下である。単官能モノマーとしては公知の単官能モノマーが使用可能である。例えば光学用プラスチック成形体として使用する場合の各種の物性を調整するために添加可能な単官能モノマーを例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸の如き不飽和カルボン酸；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、 $\beta$ -メチルグリシジルメタクリレート、ビスフェノールA-モノグリシジルエーテルメタクリレート、4-グリシジルオキシメタクリレート、3-（グリシジル-2-オキシエトキシ）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-（グリシジ

ルオキシ-1-イソプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、  
 3-グリシジルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)-2-ヒドロキシプロ  
 ピルアクリレートの如きアクリレートおよびメタクリレート；フマル酸ジエチル、  
 フマル酸ジフェニルの如きフマル酸エステル；メチルチオアクリレート、ベンジ  
 5 ルチオアクリレート、ベンジルチオメタクリレートの如きチオアクリレートおよ  
 びチオメタクリレート；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナ  
 フタレン、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、プロモスチレンの如きビニル化合物が  
 挙げられる。

本発明のフォトクロミック性硬化性組成物で使用する有機フォトクロミック化  
 10 合物とは、光により発色し、光あるいは熱により退色する機能、即ちフォトクロ  
 ミック性を有する有機色素を意味する。本発明においては、このような性質を有  
 する化合物であれば特に限定されず、調光レンズあるいは光スイッチング等の材  
 料として使用できることが知られているクロメン化合物、スピロオキサジン化合  
 物、フルギミド化合物等の有機フォトクロミック化合物が制限なく使用できる。

15 本発明で好適に使用できる有機フォトクロミック化合物を例示すると、スピロ  
 [ノルボルナン-2, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]、スピロ[ビシク  
 ロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ[h]クロメン]、7'-  
 メトキシスピロ[ビシクロ[3.3.1]ノナン-9, 2'-[2H]ベンゾ  
 [h]クロメン]、7'-メトキシスピロ[ノルボルナン-2, 2'-[2H]  
 20 ベンゾ[h]クロメン]の如きクロメン化合物；1'-メトキシカルボニルメチ  
 ル-8''-メトキシ-6''-(4-メチルピペラジノ)ジスピロ[シクロヘキ  
 サン-1, 3'-(3H)インドール-2'-(1'H), 3''-(3H)ナフ  
 ト(3, 2-a)(1, 4)オキサジン]、6'-フルオロ-1', 5'-ジメチ  
 ル-6''-モルホリノジスピロ[シクロヘキサン-1, 3'-(3H)インド  
 25 ール-2'-(1'H), 3''-(3H)ナフト(3, 2-a)(1, 4)オキ  
 サジン]の如きスピロオキサジン化合物；N-シアノメチル-6, 7-ジヒドロ  
 -2-(p-メトキシフェニル)-4-メチルスピロ(5, 6-ベンゾ[b]チ  
 オフェンジカルボキシイミド-7, 2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)、

N-シアノメチル-6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-フェニルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)、6,7-ジヒドロ-4-メチル-2-(p-メチルフェニル)-N-ニトロメチルスピロ(5,6-ベンゾ[b]チオフェンジカルボキシイミド-7,2-トリシクロ[3.3.1.1]デカン)の如きフルギミド化合物等を挙げることができる。これら化合物の中でも、クロメン化合物、特に分子量が500を超えるような高分子量のクロメン化合物は、一般に高分子マトリックスに分散させた場合に溶液状態と比較して発色および退色速度が低下することが知られており、このような化合物を用いた場合に本発明の効果が顕著に発現する。

以上の有機フォトクロミック化合物は、一種あるいは数種を混合して用いてもよい。通常は、目的に応じた発色色調を得るために数種類の有機フォトクロミック化合物を調合して用いるのが一般的である。が、特に比較的退色速度が遅いクロメン化合物が好適に用いられる。

かかるフォトクロミック硬化性組成物における有機フォトクロミック化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、有機フォトクロミック化合物の発色効率を考慮して、全モノマー100重量部に対して0.001~5重量部、特に0.005~0.5重量部の範囲であるのが好適である。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種添加剤を配合してもよい。各種添加剤としては、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、帯電防止剤、等の各種安定剤、添加剤等が挙げられる。これら添加剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、用いる有機フォトクロミック化合物の種類や組成、得られるプラスチック成形体の使用目的によって異なり一概に限定できないが、総量で全モノマー100重量部に対して、0.001~10重量部の範囲で用いるのが好適である。

本発明のフォトクロミック硬化性組成物は、重合して硬化体としたときに優れたフォトクロミック特性および基材特性を示す。このとき、本発明のフォトクロミック硬化性組成物の重合は、重合開始剤を添加することによって行うことがで

- きる。重合方式は、使用する重合開始剤に応じて光重合、熱ラジカル重合またはこれらの併用による重合の何れをも採用することができる。溶存酸素による重合阻害が望ましくない場合には、あらかじめ脱気を行い、その後重合開始剤を投入し重合をはじめればよい。また、複数の種類の重合性単量体を用いて共重合する場合
- 5 場合には、ブロック共重合であってもランダム共重合であってもよい。

- 熱ラジカル重合を行う場合の熱ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず公知のものが使用できる。代表的なものを例示すると、ベンゾイルパーオキシド、p-クロルベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの如きパーカーボネート類；アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ化合物等を挙げることができる。
- 10 15

このような熱ラジカル重合開始剤の使用量は、重合条件や開始剤の種類、用いる重合性単量体の種類や組成によって異なり一概に限定できないが、全重合性単量体100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲で用いるのが好適である。

- 20 熱ラジカル重合の重合条件は特に限定されないが、重合温度は得られる成形体の性状に影響を与える。好適な重合温度は、重合開始剤の種類や量、さらには用いる重合性単量体の種類と構造、それらの組成比や量によって影響を受けるので、一概には限定できないが、一般的には、30℃~100℃、より好適には50℃~95℃、さらに好適には60℃~90℃の範囲が望ましい。
- 25 重合時間も各種の要因によって異なるので、予めこれらの条件に応じた最適の時間を決定するのが望ましいが、通常は1~20時間、またより好適には5時間~12時間、さらに好適には7時間~10時間の範囲である。

また、光重合を行う場合、本発明のフォトクロミック性硬化性組成物に光重合

開始剤を加えた後、活性エネルギー線を照射することにより光重合を行えばよい。

- 光重合開始剤としては、特に限定されず公知のものが使用できる。好適に使用できる代表的な光重合開始剤を例示すると、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
- 5 1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンの如きアセトフェノン系光重合開始剤；1, 2-ジフェニルエタンジオン、メチルフェニルグリオキシレート
- 10 の如き $\alpha$ -ジカルボニル系光重合開始剤；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチル
- 15 シド、ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジクロルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシドの如きフォスフィンオキシド系光重合開始剤等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は
- 単独または2種以上を一緒に使用してもよい。

- 光重合開始剤の添加量は、重合条件や開始剤の種類、重合性単量体の種類、組成によって異なり、一概には限定できないが、一般的には、重合体の内部均一性や重合度の観点から、全重合性単量体100重量部に対して、0.005~3重量部、好ましくは0.02~1重量部の範囲が好適である。
- 20 光重合を行う場合において、活性エネルギー線を照射して重合させる方法は特に限定されず、公知の重合方法が好適に採用できる。このとき使用する活性エネルギー線とは、波長が200~500nmの範囲にあるエネルギー線である。このような活性エネルギー線の光源としては、紫外線および可視光線を発するものが好ましく、例えばメタルハライドランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、
- 25 超高圧水銀ランプ、殺菌ランプ、キセノンランプ等が好適に使用される。

活性エネルギー線を用いて、重合させるための照射時間は、光源の波長、強度、重合体の形状や材質によって異なるため、一概には決定できないが、通常2分~30分である。この時温度は室温でよい。また、重合時に外部から圧力をかけな

がら重合してもなんら差し支えない。

また、上記の熱重合開始剤と光重合開始剤を組み合わせ、光重合で予備重合を行い、その後熱をかけて熱重合により重合硬化を完了させる二段重合を行ってもよい。

- 5 本発明のフォトクロミック硬化性組成物を重合硬化させてなる硬化体は、発色・退色速度と発色濃度の向上などの高いフォトクロミック特性を有し、さらには高い機械・光学的特性を持っているので、調光レンズとして好適に使用できる。

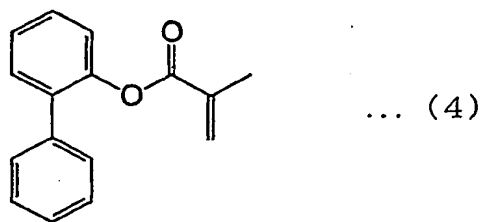
### 実施例

- 10 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

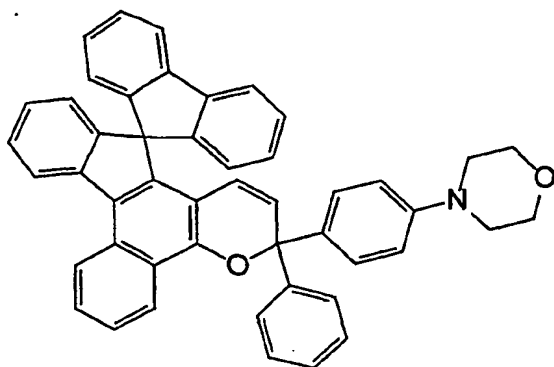
#### 実施例 1

- 二官能モノマーとしてテトラエチレングリコールジメタクリレート 66 重量%、およびトリエチレングリコールジメタクリレート 15 重量%、並びに単官能モノマーとしてグリシジルメタクリレート 9 重量%、ヒドロキシエチルメタクリレート 2 重量%、 $\alpha$ -メチルスチレン 8 重量%、およびメチルスチレンジイマー 1 重量%からなるモノマー混合物（以下、メインモノマーと呼ぶ。） 95 重量部に対して、下記式（4）に示すビフェニルモノマー 1（2-メタクリロイルオキシビフェニル、2 B i P h - M A と略記する。）

20



5 重量部を混合したモノマー 100 重量部に、下記式（5）で示されるクロメン化合物（クロメン 1）



... (5)

を0.03重量部、重合開始剤としてパーブチルNDを1重量部添加し十分に均一に混合し、本発明のフォトクロミック性硬化性組成物を調製した。調製した該組成物を鋳型中に注入し、オープンに入れ、18時間で90度まで温度を上げ、その後90度で2時間保持する事で重合を行った。重合後鋳型から外し、2mm厚の円盤状プラスチック成形体を得た。取り出した成形体についてさらに100℃で2時間熱処理を行った。

得られた成形体に、励起光としてキセノンランプ（浜松ホトニクス社製L-2480（300W）SHL-100）をエアロマスフィルターを介して室温で2分間照射し、プラスチック成形体中のフォトクロミック色素を可視域に吸収帯を持つ異性体へ異性化を起こさせ、つまり発色させた。この時の励起光の光強度は波長365nmにおいて2.4mW/cm<sup>2</sup>で、245nmにおいては24μW/cm<sup>2</sup>であった。

以上により発色したプラスチック成形体の吸収極大位置、吸収強度、および退色半減期を分光光度計（大塚電子工業社製MCPD1000）により測定した。なお、発色強度は、励起光を照射し終わった直後の発色極大値と励起前の同じ波長での吸光度の差として測定した。励起され発色したフォトクロミック性プラスチック成形体は、励起光の遮断後徐々に逆反応により退色し、もとの無色の状態に戻る。遮光後発色濃度が半分になるまでの時間を退色半減期として退色速

度を評価した（言うまでもなく、退色速度が速いものは、退色半減期は短くなる）。退色半減期は、上記の瞬間マルチチャンネルフォトダイオードアレー式分光光度計により、励起光を遮断した励起直後から単位時間毎に吸収スペクトルを瞬間的に全波長測定し、吸収極大値が励起直後のその半分の大きさになった時

5 の時間として測定した。

また、プラスチック成形体について硬度をLスケールロックウェル硬度（HL）として評価した。測定は、2mm厚のフォトクロミック性プラスチック成形体を測定室内25℃で1日間静置した後、ロックウェル硬度計（明石AR-10）を用いて行った。測定は3回行い、その平均値を測定値とした。

10 得られたフォトクロミック特性、硬度などの測定結果は表1に示した。



表 1

	ビフェニルモノマー ／重量部	TMPT ／重量 部	メインモノ マー／重量 部	硬度	退色半減 期／分	発色濃度 ／abs.	吸収極大 ／nm
実施例 1	5 (ビフェニルモノマー-1)	0	95	93.3	1.84	0.49	583
実施例 2	5 (ビフェニルモノマー-1)	10	85	101.9	1.55	0.57	582
実施例 3	5 (ビフェニルモノマー-1)	20	75	108	1.28	0.67	580
実施例 4	10 (ビフェニルモノマー-1)	0	90	83.8	1.38	0.61	584
実施例 5	10 (ビフェニルモノマー-1)	10	80	98.7	1.26	0.66	583
実施例 6	10 (ビフェニルモノマー-1)	20	70	104	0.99	0.76	583
実施例 7	20 (ビフェニルモノマー-1)	0	80	55.6	1.02	0.74	587
実施例 8	20 (ビフェニルモノマー-1)	10	70	78.3	0.91	0.82	586
実施例 9	20 (ビフェニルモノマー-1)	20	60	82.1	0.73	0.86	585
実施例 10	5 (ビフェニルモノマー-2)	0	95	63.7	1.07	0.61	587
実施例 11	5 (ビフェニルモノマー-2)	10	85	88.2	1.01	0.66	585
実施例 12	5 (ビフェニルモノマー-2)	20	75	98.4	0.82	0.73	584
実施例 13	10 (ビフェニルモノマー-2)	20	70	78.5	0.65	0.79	587
実施例 14	5 (ビフェニルモノマー-3)	0	95	90.8	1.64	0.52	583
実施例 15	5 (ビフェニルモノマー-3)	10	85	101.3	1.44	0.59	582
実施例 16	5 (ビフェニルモノマー-3)	20	75	108.3	1.38	0.69	579
実施例 17	10 (ビフェニルモノマー-3)	0	90	84	1.24	0.61	584
実施例 18	10 (ビフェニルモノマー-3)	10	80	96.9	1.08	0.69	583
実施例 19	10 (ビフェニルモノマー-3)	20	70	103.7	0.91	0.78	582
実施例 20	20 (ビフェニルモノマー-3)	0	80	84.5	1.24	0.66	584
実施例 21	20 (ビフェニルモノマー-3)	10	70	82.7	0.77	0.84	585
実施例 22	20 (ビフェニルモノマー-3)	20	60	94.4	0.73	0.84	584
実施例 23	10 (ビフェニルモノマー-4)	10	80	99.3	1.41	0.62	582
実施例 24	10 (ビフェニルモノマー-4)	20	70	106	1.16	0.69	582
実施例 25	20 (ビフェニルモノマー-4)	0	80	75.6	1.44	0.66	585
実施例 26	20 (ビフェニルモノマー-4)	10	70	85.6	1.12	0.77	585
実施例 27	20 (ビフェニルモノマー-4)	20	60	97.4	0.96	0.83	583
実施例 28	5 (ビフェニルモノマー-5)	10	85	101.3	1.53	0.59	582
実施例 29	5 (ビフェニルモノマー-5)	20	75	108.1	1.31	0.67	580
実施例 30	10 (ビフェニルモノマー-5)	0	90	86	1.4	0.6	583
実施例 31	10 (ビフェニルモノマー-5)	10	80	96.5	1.17	0.66	583
実施例 32	10 (ビフェニルモノマー-5)	20	70	104.6	1.04	0.74	582
実施例 33	20 (ビフェニルモノマー-5)	0	80	74.7	1.14	0.7	585
実施例 34	20 (ビフェニルモノマー-5)	10	70	82.2	0.9	0.76	583
実施例 35	20 (ビフェニルモノマー-5)	20	60	91.2	0.78	0.83	584

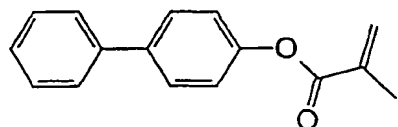
## 実施例 2～35

表 1 に示した組成によって、実施例 1 と同様の操作によりフォトクロミック性成形体を得た。これらの特性についてもその測定結果を表 1 に併せて示した。

- 5 なお、表 1 において、TMPT は、三官能以上モノマーとして用いたトリメチロールプロパントリメタクリレートを意味し、ビフェニルモノマー 2～5 はそれぞれ以下に示す化合物を意味する。

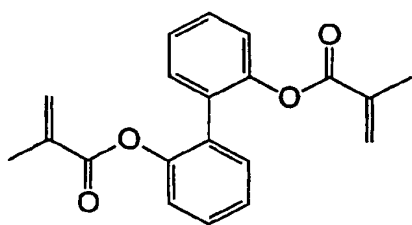
ビフェニルモノマー 2：下記式 (6) で示される化合物。なお、この化合物は後述する製造例 1 によって得たものである。

17



... (6)

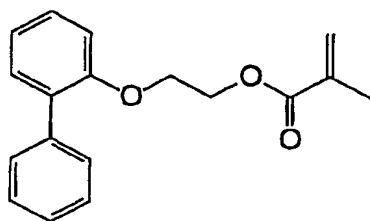
ビフェニルモノマー 3 : 下記式 (7) で示される化合物。



... (7)

5

ビフェニルモノマー 4 : 下記式 (8) で示される化合物。

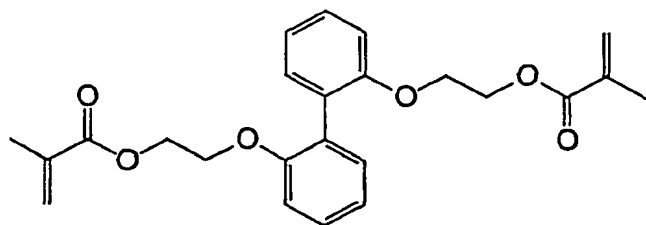


... (8)

ビフェニルモノマー 5 : 下記式 (9) で示される化合物。

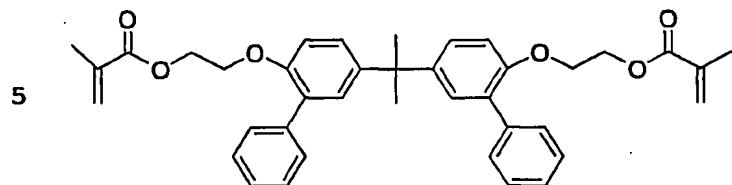
10

18



... (9)

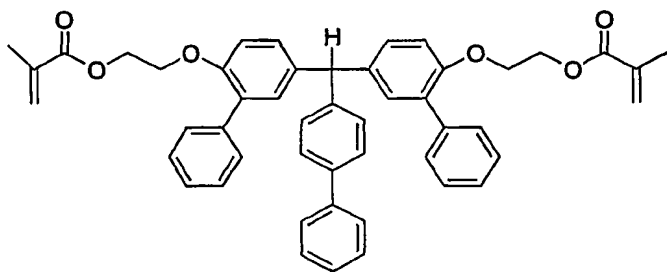
ビフェニルモノマー6：下記式(10)で示される化合物。



... (10)

ビフェニルモノマー7：下記式(11)で示される化合物。

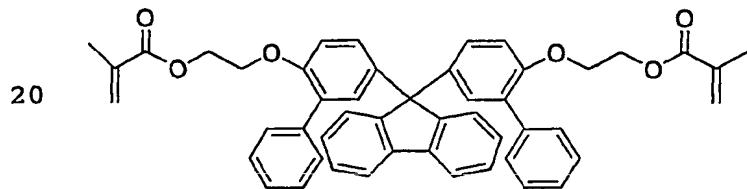
10



... (11)

15

ビフェニルモノマー8：下記式(12)で示される化合物。



... (12)

また、実施例 12 については得られたフォトクロミック性プラスチック成形体の屈折率およびアッペ数測定を行ったところ、屈折率は 1.521、アッペ数は 44.1 であった。但し、屈折率およびアッペ数測定は、アッペ屈折率計（アタゴ社製 AR-S1）を用い、ナトリウム D 線における屈折率として試料温度 20℃にて行った。測定は 3 回行い、その平均を測定値とした。また同時に同じ装置を用いてアッペ数測定も行った。Z 値からの換算は従来の方法によって行った。

製造例 1

- 前記ビフェニルモノマー 2 は次のようにして製造した。まず 4-ビフェノール 50.5 g とトリエチルアミン 50 ml、さらにピリジン 15 ml を 300 ml 三つ口フラスコに入れ、脱水 THF 150 ml に溶解した。これに窒素風船と温度計、無水メタクリル酸 49.7 g を入れた滴下漏斗を装着した。フラスコを氷浴にし、温度が 10℃以下を保つように無水メタクリル酸を滴下した（一時間）。滴下終了後徐々に室温に温度を戻し、そのまま 20 時間攪拌した。
- 15 反応終了後氷浴にして水を 50 ml 加えた。これにクロロホルム 100 ml を加えて振盪後有機層を分液漏斗で分液した。有機層を 3 N の HCl 水溶液で 2 回洗浄し、飽和 NaCl で 1 回洗浄した。さらに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で 1 回、もう一度飽和 NaCl で 2 回洗浄した。有機層から溶媒を留去した後、エタノールから再結晶した。55.3 g（77.4%）の無色の結晶を得た。
- 20 <sup>1</sup>H-NMR 測定の結果、2.06 ppm に 3 H 分のメタクリルのメチル基由来のシグナル、5.73 および 6.35 ppm に二重結合由来のシグナルがそれぞれ 1 H 分認められ、7.1～7.7 ppm に芳香族性プロトンのシグナルが 9 H 分観測され、合成を確認した。

#### 比較例 1～3

- 25 ビフェニルモノマーを使用しない例およびビフェニルモノマーと TMPT を使用しない例として表 2 に示す組成の組成物を用いてフォトクロミック性成形体を得、得られた成形体の評価を実施例 1 と同様に行なった。その結果を表 2 に示す。

表 2

	ビフェニルモノマー ／重量部	TMPT ／重量 部	メインモノ マー／重量 部	硬度	退色半減 期／分	発色濃度 ／abs.	吸収極大 ／nm
比較例 1	0	0	100	89.2	2.73	0.34	582
比較例 2	0	10	90	100	2.32	0.44	580
比較例 3	0	20	80	107	1.87	0.51	579
比較例 4	0	50	50	119	1.01	0.78	576

## 比較例 4

- 実施例 27 と同程度の退色半減期および発色濃度となるように表 2 に示すよう  
 5 な組成のモノマー混合物を用いてフォトクロミック性プラスチック成形体を得、  
 得られた成形体の評価を行った。その結果を表 2 に示す。

- 表 2 に示されるようにビフェニルモノマーを使用せずにメインモノマーに TMPT のみを添加することによっても退色速度を速くしたり発色濃度を高くしたりすることができるが、この場合には TMPT の添加量の増大によって硬化体が脆  
 10 くなる（硬度が高くなり過ぎる）傾向が有るのに対し、表 1 に示されるようにビフェニルモノマーを併用した時には同じ TMPT の添加量でもより高い退色速度向上効果および発色濃度向上効果が得られている。例えば、実施例 1 あるいは 17 等と比較例 1 を比べると、硬度は同程度であるにも拘らず、退色半減期が四分  
 15 分の三から半分以下となっており、さらに発色濃度も三分の四倍から二倍近くにもなるなど、フォトクロミック特性が大きく改善された結果となっている。また、成形体硬度に着目してほぼ同じ硬度を与える実施例 12 と比較例 1 とを比較すると、実施例 12 の方が退色速度が 2.7 倍、発色濃度が 2 倍以上になるなど著しい効果を持つことがわかる。また、実施例 3 と比較例 3 との対比においても同様のことが言える。さらに、発色濃度および退色半減期がほぼ同等の実施例 27 と  
 20 比較例 4 とを比べると、比較例 4 では硬度が高くなりすぎ（靱性が低下して）脆い成形体となっている。この様に、ビフェニルモノマーを用いる事により、多官能モノマーとの組み合わせによって、退色速度および発色濃度の高いフォトクロミック性プラスチック成形体を、基材硬度を適度に高いレベルで保持したまま得

る事が可能になっている。

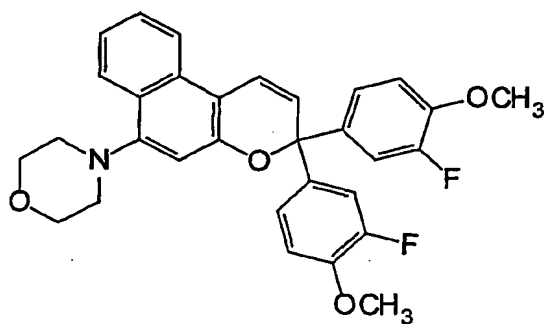
#### 比較例 5

実施例 1 2 において、実施例 1 2 で得られた成形体と同様な硬度および退色速度が得られるようにビフェニルモノマーの代わりに平均分子量 1, 5 4 0 のポリ  
5 エチレングリコール (PEG 1 5 4 0) を加えた以外は同様にしてプラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性の測定、並びに屈折率およびアッペ数の測定を行った。フォトクロミック特性については表 2 に示した。また、屈折率は 1. 5 1 2、アッペ数は 5 1. 1 であった。

実施例 1 2 と比較例 5 との対比から分かる様に、同じ硬度、退色速度を出す様  
10 に調製した場合、単純に単位重量あたりの架橋密度を下げるように添加剤としてのポリエチレングリコールを加えた場合に比べて、同じ添加量でありながらビフェニルモノマーを用いた場合には、発色濃度および屈折率が高くなっている。

#### 実施例 3 6 ~ 6 5

有機フォトクロミック化合物として 0. 0 3 重量部のクロメン 1 の代わりに下  
15 記式 (1 3)



... (1 3)

に示す化合物 (クロメン 2) を 0. 0 2 重量部用い、これを表 3 に示す組成のモノマーと混合する他は実施例 1 と同様の操作によりフォトクロミック性プラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性、レンズ特性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	ビフェニルモノマー ／重量部	TMPT ／重量 部	メインモノ マー／重量 部	硬度	退色半減 期／分	発色濃度 ／abs.	吸収極大 ／nm
実施例 36	10 (ビフェニルモノマー-1)	0	90	80	1.71	1.1	443
実施例 37	10 (ビフェニルモノマー-1)	10	80	95	1.7	1.1	443
実施例 38	10 (ビフェニルモノマー-1)	20	70	103	1.63	1.18	442
実施例 39	20 (ビフェニルモノマー-1)	0	80	63.7	1.59	1.17	445
実施例 40	20 (ビフェニルモノマー-1)	10	70	75.6	1.43	1.18	445
実施例 41	20 (ビフェニルモノマー-1)	20	60	81.6	1.38	1.32	445
実施例 42	5 (ビフェニルモノマー-2)	0	95	80.7	1.89	1.08	443
実施例 43	5 (ビフェニルモノマー-2)	10	85	86.9	1.58	1.17	443
実施例 44	5 (ビフェニルモノマー-2)	20	75	103	1.65	1.22	443
実施例 45	10 (ビフェニルモノマー-2)	0	90	67.4	1.59	1.19	444
実施例 46	10 (ビフェニルモノマー-2)	10	80	76.3	1.42	1.24	445
実施例 47	10 (ビフェニルモノマー-2)	20	70	89.9	1.4	1.32	444
実施例 48	10 (ビフェニルモノマー-3)	0	90	80.7	1.64	1	442
実施例 49	10 (ビフェニルモノマー-3)	10	80	96.9	1.61	1.04	443
実施例 50	10 (ビフェニルモノマー-3)	20	70	104	1.56	1.14	442
実施例 51	20 (ビフェニルモノマー-3)	0	80	70.8	1.45	1.16	445
実施例 52	20 (ビフェニルモノマー-3)	10	70	79.9	1.37	1.21	446
実施例 53	20 (ビフェニルモノマー-3)	20	60	92	1.39	1.26	446
実施例 54	10 (ビフェニルモノマー-4)	0	90	88.3	1.97	0.96	443
実施例 55	10 (ビフェニルモノマー-4)	10	80	99	1.81	1	442
実施例 56	10 (ビフェニルモノマー-4)	20	70	105	1.65	1.1	441
実施例 57	20 (ビフェニルモノマー-4)	0	80	72.6	1.68	1.06	443
実施例 58	20 (ビフェニルモノマー-4)	10	70	85.4	1.59	1.18	443
実施例 59	20 (ビフェニルモノマー-4)	20	60	95	1.49	1.21	442
実施例 60	10 (ビフェニルモノマー-5)	0	90	83.9	1.78	0.99	442
実施例 61	10 (ビフェニルモノマー-5)	10	80	95	1.65	1.02	442
実施例 62	10 (ビフェニルモノマー-5)	20	70	102	1.53	1.11	442
実施例 63	20 (ビフェニルモノマー-5)	0	80	69.1	1.62	1.14	444
実施例 64	20 (ビフェニルモノマー-5)	10	70	81.2	1.51	1.17	444
実施例 65	20 (ビフェニルモノマー-5)	20	60	88.3	1.47	1.27	444

## 比較例 6～9

- クロメン 2 を 0.02 重量部用いた場合におけるビフェニルモノマー、またはビフェニルモノマーおよび TMPT を使用しない例として表 4 に示す組成の組成物をを用いてフォトクロミック性成形体を得、得られた成形体の評価を実施例 1 と同様にして行った。その結果を表 4 に示す。

表 4

	ビフェニルモノマー ／重量部	TMPT ／重量 部	メインモノ マー／重量 部	硬度	退色半減 期／分	発色濃度 ／abs.	吸収極大 ／nm
比較例 6	0	0	100	86.4	2.83	0.91	443
比較例 7	0	5	95	91.8	2.61	0.88	443
比較例 8	0	10	90	96.6	2.45	0.94	442
比較例 9	0	25	75	110	2.16	1.1	442
比較例 10	0	50	50	120	1.76	1.22	440

## 比較例 10

- 実施例 37と同程度の退色半減期および発色濃度となるように表 4 に示すような組成のモノマー混合物を用いてフォトクロミック性プラスチック成形体を得、
- 5 得られた成形体の評価を行った。その結果を表 4 に示す。

表 3 と表 4 とを対比すると、表 1 および表 2 と同様の傾向が見られることから、用いる有機フォトクロミック化合物を代えても本発明の効果が得られることが分かる。

## 実施例 66

- 10 メインモノマーを 70 重量部を用いる代わりにトリエチレングリコールジメタクリレート 70 重量部を用いる以外は実施例 6 と同様の操作によりフォトクロミック性プラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性、レンズ特性の評価を行った。この成形体の硬度は 109.2、退色半減期は 1.32 分、発色濃度は 0.64 であった。

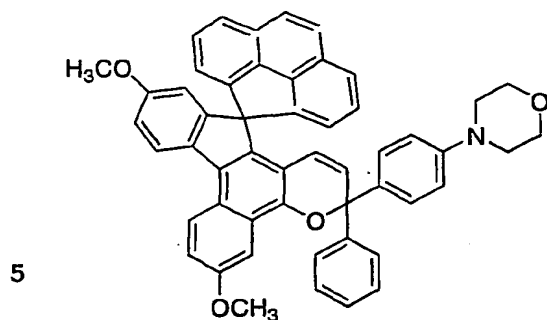
## 15 比較例 11

- メインモノマーを 80 重量部を用いる代わりにトリエチレングリコールジメタクリレート 80 重量部を用いる以外は比較例 3 と同様の操作によりフォトクロミック性プラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性、レンズ特性の評価を行った。この成形体の硬度は 112.1、退色半減期は 2.01 分、
- 20 発色濃度は 0.48 であった。

## 実施例 67～74

有機フォトクロミック化合物として 0.03 重量部のクロメン 1 の代わりに下記式 (14)





... (14)

に示す化合物（クロメン 3）を 0.04 重量部用い、これを表 5 に示す組成のモノマーと混合する他は実施例 1 と同様の操作によりフォトクロミック性プラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性、レンズ特性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

#### 比較例 12

クロメン 3 を 0.04 重量部用いた場合におけるビフェニルモノマーを使用しない例として、メインモノマーを 90 重量部および TMPT 10 重量部の組成で用いた以外は実施例 67 と同様の操作によりフォトクロミック性プラスチック成形体を得、これについて、フォトクロミック特性、レンズ特性の評価を行った。この成形体の硬度は 99、退色半減期は 2.2 分、発色濃度は 0.86、吸収極大は 610 nm であった。

表 5

	ビフェニルモノマ ー ／重量部	TMPT ／重量 部	メインモノ マー／重量 部	硬度	退色半減 期／分	発色濃度 ／abs.	吸収極大 ／nm
実施例 67	10(ビフェニルモノマー 1)	10	80	98	1.14	0.88	612
実施例 68	10(ビフェニルモノマー 2)	10	80	76	1.03	0.96	612
実施例 69	10(ビフェニルモノマー 3)	10	80	97	0.98	0.93	610
実施例 70	10(ビフェニルモノマー 4)	10	80	99	1.22	0.91	612
実施例 71	10(ビフェニルモノマー 5)	10	80	97	1.07	0.94	610
実施例 72	10(ビフェニルモノマー 6)	10	80	98	1.05	0.92	610
実施例 73	10(ビフェニルモノマー 7)	10	80	96	1.00	0.90	612
実施例 74	10(ビフェニルモノマー 8)	10	80	94	0.98	0.89	610

- 以上説明したとおり、これまで、高分子マトリックスに有機フォトクロミック化合物を分散された場合には発色濃度や退色速度が低下し、これら物性の低下を抑制するためには基材の機械・光学特性を落とさざるを得ないのが実状であったのに対し、本発明のフォトクロミック性硬化性組成物を硬化して得られる硬化体は、硬度、靱性、屈折率等の基材の機械的・光学的特性が良好であり、且つその内部に分散させた有機フォトクロミック化合物の発色濃度が高く発退色速度が速いという特徴を有する。このため、本発明の硬化性組成物は、高い発色濃度と素早い発・退色が必要とされる調光レンズ用として好適に使用可能であるのみならず、フォトクロミック材料を広く光学機能材料として応用する事を可能にするものである。

## 請求の範囲

1. ビフェニル骨格を有する重合性単量体、ビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体および有機フォトリソミック化合物を含有することを特徴とするフォトリソミック性硬化性組成物。  
5
2. ビフェニル骨格を有する重合性単量体が、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシアルキルオキシ基およびメタクリロイルオキシアルキルオキシ基よりなる群から選ばれる1つまたは2つの基がビフェニル  
10 に直接結合した重合性単量体である請求項1に記載の組成物。
3. ビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体が、ビフェニル骨格を有さない二官能重合性単量体とビフェニル骨格を有さない三官能以上の多官能重合性単量体との混合物である請求項1に記載の組成物。  
15
4. 有機フォトリソミック化合物がクロメン化合物、スピロオキサジン化合物およびフルギミド化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1に記載の組成物。
- 20 5. 有機フォトリソミック化合物の分子量が500を超える請求項1に記載の組成物。
6. ビフェニル骨格を有さない単官能重合性単量体をさらに含有する請求項1に記載の組成物。  
25
7. ビフェニル骨格を有する重合性単量体およびビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体の合計100重量部当り、ビフェニル骨格を有する重合性単量体2～80重量部、ビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体20～98

重量部および有機フォトクロミック化合物 0.001～5 重量部を占める請求項 1 に記載の組成物。

8. ビフェニル骨格を有さない単官能重合性単量体の含有量がビフェニル骨格を有する重合性単量体とビフェニル骨格を有さない多官能の重合性単量体の合計 100 重量部当り 30 重量部以下である請求項 6 に記載の組成物。

9. 請求項 1 または 6 に記載の組成物を硬化させてなるフォトクロミック性硬化体。

10

10. ロックウェル硬度が 80～110 の範囲にある請求項 9 に記載の硬化体。

11. 請求項 1 または 6 に記載の組成物のフォトクロミック性硬化体を製造するための用途。

15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10390

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/12, C08L33/06, G02B1/04, 5/23, 7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F220/00-70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE (STN), WPI/L (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 331217 A1 (AKZO N.V.), 06 September, 1989 (06.09.1989), Claims; page 3, lines 48 to 57; table 1 & JP 1-259013 A	1, 3-7, 9-11 2, 8
X Y	JP 1-163287 A (Kureha Chem. Ind. Co., Ltd.), 27 June, 1989 (27.06.1989), Claims; page 10, lower left column, line 3 to page 10, lower right column, line 13 (Family: none)	1, 3-11 2
PX PY	EP 1130038 A1 (Tokuyama Corporation), 05 September, 2001 (05.09.2001), Claims; page 29, table 3, ex. No. 58 & WO 01/05854 A1	1, 3-11 2
Y	JP 5-105730 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.1993), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 February, 2002 (22.02.02)Date of mailing of the international search report  
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-202308 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 July, 1992 (23.07.1992), Claims (Family: none)	2
Y	EP 519410 A1 (Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha), 23 December, 1992 (23.12.1992), Claims & JP 5-65318 A	2

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C08F220/12, C08L33/06, G02B1/04, 5/23, 7/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> C08F220/00-70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (STN), WPI/L (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 331217 A1 (AKZO N. V.) 1989, 0 9.06, 特許請求の範囲, 第3頁第48-57行, Table 1 & JP 1-259013 A	1,3-7,9-11 2, 8
X Y	JP 1-163287 A (呉羽化学工業株式会社) 198 9.06.27, 特許請求の範囲, 第10頁左下欄第3行-同右下 欄第13行 (ファミリー無し)	1,3-11 2
PX PY	EP 1130038 A1 (TOKUYAMA CORPOR ATION) 2001.09.05, 特許請求の範囲, 第29頁T	1,3-11 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.02

国際調査報告の発送日

05.03.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

寺坂 真貴子



4J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	able 3 EX. NO. 58 & WO 01/05854 A1	
Y	JP 5-105730 A (富士ゼロックス株式会社) 1993. 04. 27, 特許請求の範囲, 第16段落 (ファミリー無し)	2
Y	JP 4-202308 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 07. 23, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	2
Y	EP 519410 A1 (Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha) 1992. 12. 23, 特許請求の範囲 & JP 5-65318 A	2